

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Y. Sakatani et al.

7/11/01

Q65273

1 of 2



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 7月17日

出願番号

Application Number:

特願2000-215483

出願人

Applicant(s):

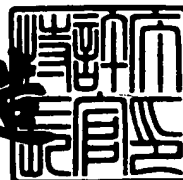
住友化学工業株式会社

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2001年 5月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願

【整理番号】 P151803

【提出日】 平成12年 7月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01F 23/047  
C01F 23/053  
C01F 23/008

【発明者】

    【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社  
内

    【氏名】 酒谷 能彰

【発明者】

    【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社  
内

    【氏名】 安東 博幸

【発明者】

    【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社  
内

    【氏名】 小池 宏信

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

    【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化チタン、それを用いてなる光触媒体および光触媒体コーティング剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱天秤質量分析同時測定法によりマスキロマトグラムスペクトルを求め、そのマスキロマトグラムスペクトルのうちイオンの質量数  $m$  とイオンの電荷数  $e$  の比  $m/e$  が 28 である成分の脱離ピークが 600℃ 以上にあることを特徴とする酸化チタン。

【請求項2】 マスキロマトグラムスペクトルのうち  $m/e$  が 14 である成分の脱離ピークが 600℃ 以上にある請求項 1 記載の酸化チタン。

【請求項3】 触媒成分として請求項 1 または 2 に記載の酸化チタンを含む光触媒体。

【請求項4】 請求項 1 または 2 に記載の酸化チタンと溶媒とを含む光触媒体コーティング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は酸化チタン、それを用いてなる光触媒体および光触媒体コーティング剤に関するものである。

【0002】

【従来技術】

半導体に紫外線を照射すると強い還元作用を持つ電子と強い酸化作用を持つ正孔が生成し、半導体に接触した分子種を酸化還元作用により分解する。このような作用を光触媒作用と呼び、この光触媒作用を利用することによって、居住空間や作業空間での悪臭物質の分解除去、あるいは水中の有機溶剤や農薬、界面活性剤等の分解除去を行うことができる。光触媒作用を示す物質として酸化チタンが注目され、酸化チタンからなる光触媒体が市販されている。

【0003】

しかしながら、現在市販されている酸化チタンからなる光触媒体は、可視光線

を照射する場合には十分な光触媒作用を示すものではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、可視光線を照射することにより高い光触媒作用を示す光触媒体、その触媒成分としての酸化チタンおよびコーティング剤としての光触媒体コーティング剤を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、可視光線を照射することにより高い光触媒作用を示す光触媒体に適する触媒成分としての酸化チタンを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

本発明は、熱天秤質量分析同時測定法によりマスキロマトグラムスペクトルを求め、そのマスキロマトグラムスペクトルのうちイオンの質量数  $m$  とイオンの電荷数  $e$  の比  $m/e$  が 2.8 である成分の脱離ピークが 600℃ 以上にあることを特徴とする酸化チタンを提供するものである。

【0007】

また、本発明は、前記酸化チタンを含む光触媒体を提供するものである。

【0008】

さらに、本発明は、前記酸化チタンと溶媒とを含む光触媒体コーティング剤を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

酸化チタンは  $TiO_2$  なる組成式を有し、その化学組成自体はもちろん公知であるが、本発明では、高温で脱離し得る特定成分を含むものが見出されたのである。すなわち、熱天秤質量分析同時測定（以下、TG-MSという。）法により測定し得られるマスキロマトグラムスペクトルにおいて、イオンの質量数  $m$  とイオンの電荷数  $e$  の比  $m/e$  が 2.8 である成分の脱離ピークが 600℃ 以上にあることを要件とする。 $m/e$  が 2.8 である成分の脱離温度は高い方が好ましく、例

例えば 6 7 0℃以上に脱離ピークがあることが好ましい。脱離ピークはマスキロマトグラムスペクトルの極大値となるところを示す。

## 【0010】

また、本発明では、酸化チタンは  $m/e$  が 2 8 である成分に加えて他の成分を含むことが好ましく、TG-MS 法により測定し得られるマスキロマトグラムスペクトルにおいて、 $m/e$  が 1 4 である成分の脱離ピークが 6 0 0℃以上にあることが好ましい。 $m/e$  が 1 4 である成分の脱離温度は高い方が好ましく、6 7 0℃以上に脱離ピークがあることが一層好ましい。

## 【0011】

$m/e$  が 2 8 である成分および  $m/e$  が 1 4 である成分については必ずしも明らかではないが、The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data Volume 1 等によれば、窒素に由来する成分と推測される。

## 【0012】

本発明の酸化チタンの形状は、例えば、粒子状、繊維状等が挙げられる。また、酸化チタンには、可視光線の照射による光触媒活性を損なわせない範囲で他の無機化合物を混合してもよいし、または混合した後、熱処理等して混合物を複合化してもよい。他の無機化合物としては、例えばシリカ ( $SiO_2$ )、アルミナ ( $Al_2O_3$ )、ジルコニア ( $ZrO_2$ )、マグネシア ( $MgO$ )、酸化亜鉛 ( $ZnO$ )、酸化鉄 ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ )、ゼオライト、モレキュラーシーブ等が挙げられる。

## 【0013】

本発明による特定のマスキロマトグラムスペクトルを有する酸化チタンは、例えば、アンモニア水のような塩基を冷却した後、該塩基に、攪拌下、オキシ硫酸チタン水溶液を 9 5℃以下のエバポレーターにて  $TiOSO_4$  換算で 5 0 重量%以上となるまで濃縮し調製して得られる固体のオキシ硫酸チタンを添加し反応させた後、固液分離し、この固形物を 3 0 0℃～5 0 0℃で焼成する方法によって製造することができる。塩基と固体のオキシ硫酸チタンとの反応は、低いほど好ましく、4 0℃以下、さらには - 5℃以下が一層好ましい。

## 【0014】

本発明の光触媒体は、触媒成分として、前述した特定のマスキロマトグラムスペクトルを有する酸化チタンを含む。

## 【0015】

この光触媒体としては、例えば、粒子状酸化チタンに成形助剤を添加した後、押出成形して得られたシート状光触媒体、繊維状酸化チタンと有機繊維とを交絡させて得られたシート状光触媒体、金属製または樹脂製の支持体に酸化チタンを塗布または被覆して得られたもの等が挙げられる。また、この光触媒体は、高分子樹脂、成形助剤、結合剤、帯電防止剤、吸着剤等を添加して用いてもよく、また紫外線の照射に対し光触媒活性を有する他の酸化チタン等と併用してもよい。

## 【0016】

この光触媒体の使用に際しては、例えば、可視光線を透過するガラス容器に光触媒体と被処理液または被処理気体等とを入れ、光源を用いて光触媒体に波長が430nm以上である可視光線を照射すればよい。照射時間は、光源の光線の強度、および被処理液等の中の被処理物質の種類や量により適宜選択すればよい。

## 【0017】

用いる光源としては、波長が430nm以上である可視光線を含む光線を照射できるものであれば制限されるものではなく、例えば太陽光線、蛍光灯、ハロゲンランプ、ブラックライト、キセノンランプ、水銀灯等が適用できる。また、光源には必要に応じて紫外線カットフィルターまたは赤外線カットフィルターを装着してもよい。

## 【0018】

本発明の光触媒体コーティング剤は、前述した特定のマスキロマトグラムスペクトルを有する酸化チタンと溶媒とを含む。

## 【0019】

この光触媒体コーティング剤は、建築材料、自動車材料等に酸化チタンを塗布すること、または建築材料、自動車材料等を酸化チタンで被覆することを容易にし、かつ建築材料、自動車材料等に高い光触媒活性を付与することを可能とする。溶媒としては、塗布後または被覆後に蒸発して酸化チタンに残存しない溶媒が

好ましく、例えば、水、塩酸、アルコール類、ケトン類等が挙げられる。

【0020】

この光触媒体コーティング剤は、例えば、酸化チタンを水に分散させてスラリー化する方法、酸化チタンを酸等で解膠させる方法等によって製造することができる。分散に際しては、必要に応じて分散剤を添加してもよい。

【0021】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。これら実施例では、アセトンの光分解作用で光触媒活性を評価しているが、本発明は本実施例に限定されるものではない。なお、酸化チタンのマスキロマトグラムスペクトルの測定は以下の方法で行った。

マスキロマトグラムスペクトルの測定：

酸化チタン 20 mg を示差熱天秤／質量分析計一体型システム（商品名：Thermo Mass、理学電機製）を用い、室温から 900℃ まで昇温速度：40℃／min、測定雰囲気へのガス流量：He 300 ml／min、測定パン：白金、エミッション：1.0 mA、CEM 電圧：1000 V の条件でマスキロマトグラムスペクトルを求め、そのマスキロマトグラムスペクトルを解析ソフト（商品名：QUADVISION、アナルバ製）を用いてスムージングし、横軸を温度とし、縦軸をイオン電流の相対強度として表した。

【0022】

実施例 1

1 L フラスコに水 133 g を入れた後、攪拌下、オキシ硫酸チタン（添川理化学製）200 g を添加し溶解した。この溶液を 80℃ のエバポレーターにより水を除去して濃縮した。得られた濃縮物は、 $\text{TiOSO}_4$  含有量が 99 重量%であった。ついで、-30℃ の冷媒で冷却した 25% アンモニア水（和光純薬、特級）900 g を 400 rpm で攪拌しながら、上で得られた濃縮物を添加した。その後、攪拌を停止して固形物を沈澱させた。この沈澱物を濾過、洗浄、乾燥した。得られた乾燥物を 400℃ の空气中で 1 時間焼成して、粒子状酸化チタンを得た。この酸化チタンのマスキロマトグラムスペクトルを図 1 に示す。m/e が 2



8である成分の脱離ピークは600℃以上にあり、その温度は688℃であった。また、 $m/e$ が14である成分の脱離ピークは600℃以上にあり、その温度は688℃であった。尚、これらの脱離ピークは図1中に矢印で示した。

#### 【0023】

密閉式のガラス製反応容器（直径8 cm、高さ10 cm、容量約0.5 L）内に、直径5 cmのガラス製シャーレを設置し、そのシャーレ上に、上で得られた粒子状酸化チタンだけからなる光触媒体0.3 gを置いた。反応容器内を酸素と窒素との体積比が1：4である混合ガスで満たし、アセトンを $13.4 \mu\text{mol}$ 封入し、反応容器の外から可視光線の照射した。可視光線の照射には、500 Wキセノンランプ（商品名：オプティカルモジュレックスSX-UI500XQ、ランプUXL-500SX、ウシオ電機製）に、波長約430 nm以下の紫外線をカットするフィルター（商品名：Y-45、東芝硝子製）と波長約830 nm以上の赤外線をカットするフィルター（商品名：スーパーコールドフィルター、ウシオ電機製）とを装着したものを光源として用いた。可視光線の照射によりアセトンが分解すると、二酸化炭素が発生するので二酸化炭素の濃度を光音響マルチガスモニタ（1312型、INNOVA製）で経時的に測定し、濃度変化より算出した二酸化炭素の生成速度により、酸化チタンのアセトンに対する光触媒作用を評価した。この例における二酸化炭素の生成速度は光触媒体1 gあたり $14.63 \mu\text{mol/h}$ であった。

#### 【0024】

##### 比較例 1

実施例1において、市販の酸化チタン（石原産業製、商品名ST-01）だけからなる光触媒体を用いた以外は、実施例1と同様にしてアセトンに対する光分解作用を評価した。二酸化炭素の生成速度は触媒1 gあたり $0.66 \mu\text{mol/h}$ であった。この酸化チタンのマスキロマトグラムスペクトルを図2に示す。 $m/e$ が28である成分の脱離ピーク、 $m/e$ が14である成分の脱離ピークは、いずれも600℃以上に無かった。

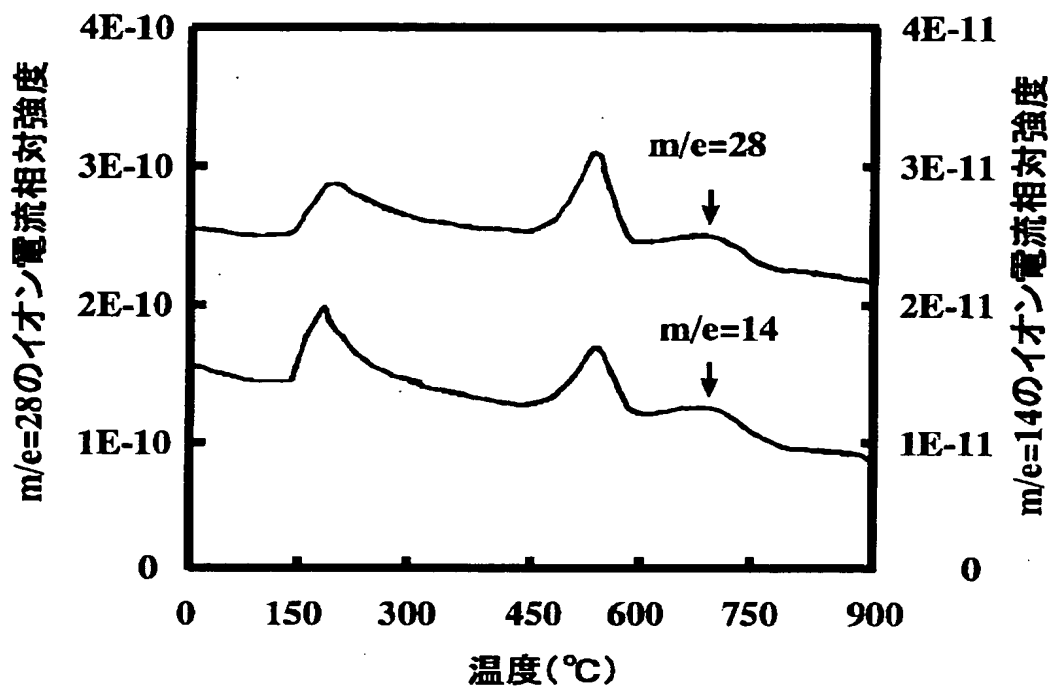
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1に用いた酸化チタンのマスキロマトグラムスペクトル。

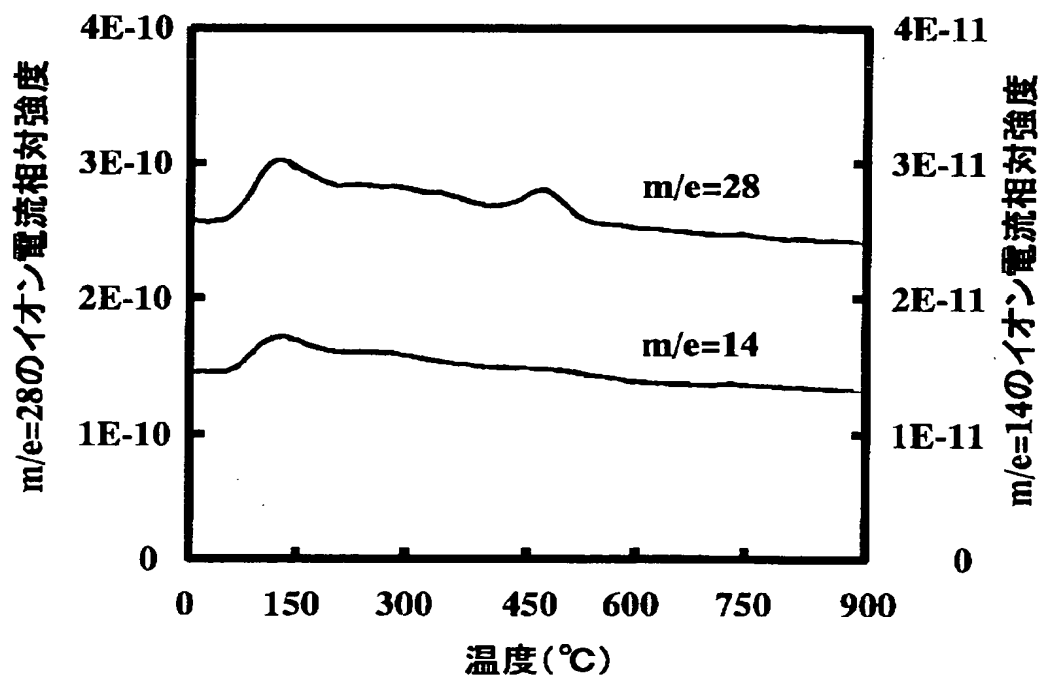
【図2】 比較例 1 に用いた酸化チタンのマスクロマトグラムスペクトル。

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可視光線を照射することにより高い光触媒作用を示す光触媒体、その触媒成分としての酸化チタンおよびコーティング剤としての光触媒体コーティング剤を提供する。

【解決手段】 熱天秤質量分析同時測定法によりマスキロマトグラムスペクトルを求め、そのマスキロマトグラムスペクトルのうちイオンの質量数  $m$  とイオンの電荷数  $e$  の比  $m/e$  が 28 である成分の脱離ピークが 600℃ 以上にあることを特徴とする酸化チタンを光触媒体の触媒成分として用いる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

|          |                     |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月28日         |
| [変更理由]   | 新規登録                |
| 住 所      | 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 |
| 氏 名      | 住友化学工業株式会社          |